

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-105506

⑬ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)5月23日

G 02 B 5/20  
 // H 01 L 27/14  
 H 04 N 9/04

101

7529-2H

7525-5F

8321-5C

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

⑮ 発明の名称 カラーフィルターの製造方法

⑯ 特 願 昭59-226661

⑰ 出 願 昭59(1984)10月30日

⑱ 発 明 者	神 尾 優	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
⑱ 発 明 者	元 井 泰 子	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
⑱ 発 明 者	坂 本 英 治	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
⑱ 発 明 者	関 村 信 行	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
⑰ 出 願 人	キヤノン株式会社	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	
⑲ 代 理 人	弁理士 若 林 忠		

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

カラーフィルターの製造方法

## 2. 特許請求の範囲

1. 基板上に所望の形状の着色層が形成されたカラーフィルターの製造方法において、
- (1) 基板上にレジストマスクを形成する工程
- (2) レジストマスクが形成された基板上に、色素材料を分散させた透明樹脂を塗布する工程および
- (3) 該透明樹脂が塗布されたレジストマスクを除去する工程とを有することを特徴とするカラーフィルターの製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、CCD(チャージカップドデバイス)、BBD(バリッドブリードデバイス)、CID(チャージインジェクションデバイス)、BASIS(ベースストアタイプイメージセンサー)等のカラー固体撮像素子、密着型イメージセンサーおよびカラーディスプレイ

用等に用いられるカラーフィルターの製造方法に関する。

(従来の技術)

従来、この種の素子に用いられるカラーフィルターとしては、干渉フィルター又は染色フィルターが知られている。

干渉フィルターは多層構成で所定の分光特性に合わせた膜設計をなす上で使用する材料(屈折率)によって決まる膜厚の調整やその膜を積層で保持するなどの製造上の問題が多い。特に微細なパターンニングに際してはこれらの制約が困難な場合が多い。また、コストが高いという欠点を有していた。

一方、染色フィルターは、例えば透明基板上にゼラチン、カゼイン、グリユーあるいはポリビニルアルコールなどの天然または合成高分子物質からなる媒染層を設け、その媒染層を所定のパターンに合わせて着色する方法が知られている。着色する方法としては適当な染料を溶解した染色液中に浸漬処理する染色法が挙げられる。

この方法によると使用可能な染料が非常に多く、フィルターとして要求される分光特性をどのようなにも対応できるという利点を有しているが、染色工程が染料を溶解した染色液中に浸漬するというコントロールの難しい湿式工程を採用しており、しかも所定のパターン通りに各色を染め分ける工程において、各色の染色工程毎にホトレジストによる耐染マスクの作成および剥離の工程を必要とするために歩留りが低く、廉価なカラーフィルターを製造するには適切な方法とはいえない。さらにフィルターとしての性能においてもパターンニング境界部での色の「にじみ」、「ボケ」などの悪色が生じるので高精度が要求される分野の使用には適したものであるではない。

〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明は上述の従来技術の有する欠点のない新規の製造方法を提供するもので、本法により高精度で分光特性が優れ、かつ経済価値の大きいカラーフィルターの製造が可能になった。

〔問題点を解決するための手段・作用〕

特性を変化させることなくレジストマスクのみを溶解もしくは基板から剥離させることの可能な液に浸漬することにより、レジストマスクを基板から除去する。以上の工程により、レジストマスクの除去によって同時にレジストマスク上の色素層は何ら直接的作用を受けることなく、物理的に除去され、第3図のごとく色素パターン4が形成される。

さらに異なる色素パターンを同一基板上に形成する場合には、パターンに応じてレジストマスクの位置をずらし、上記の3つの工程を繰り返して行なえばよく、第4図にはこのようにして得られた3種の色素パターン4、5、6を基板上に形成したカラーフィルターの断面図を示した。

また各色素パターンの形成に先立ち、透明樹脂からなる中間層を形成することも可能である。

本発明に用いる基板は、レジストの塗布が可能であればその使用目的により種々のものが使用でき特に限定されるものではない。具体的には以下のものが使用できる。

すなわち本発明は、(1)基板上にレジストマスクを形成する工程、(2)レジストマスクが形成された基板上に色素材料を分散させた透明樹脂を塗布する工程および(3)該透明樹脂が塗布されたレジストマスクを除去する工程とを有することを特徴とするカラーフィルターの製造方法である。

以下本発明によるカラーフィルターの製造方法につき、図面に基づいて説明するが、代表的な態様は第1図から第4により示される。

まず第1図に示すように、ガラス、樹脂等からなる基板1上に、レジストを塗布し、所望のパターンを有するフォトマスクを介して露光し、現像液によって現像し、所望のパターン形状のレジスト樹脂パターンを得る。以上の工程によって第1図に示されるレジストマスク2が基板1上に形成される。

ついで第2図のごとく、レジストマスクが形成された基板上に色素材料を分散させた透明樹脂を塗布する工程により、色素層3が形成される。

ついで色素層を溶解させず、また色素層の分光

例えばガラス；光学用樹脂板；ゼラチン；ポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルロース、ポリメチルメタクリレート、ポリエステル、ポリビニルブチラール、ポリアミドなどの樹脂フィルム。またパターン状の色素層をカラーフィルターとして適用できる材料を基板として一体に形成することも可能である。その場合の基板の一例としては、ブラウン管表示面、撮像管の受光面、CCD、BBD、CID、BASIS等の固体撮像素子が形成されたウェハー、薄膜半導体を用いた密着型イメージセンサー、液晶ディスプレイ面、カラー電子写真用感光体等があげられる。

本発明に用いるレジストとしては、後に溶解あるいは基板から剥離することが可能であれば、ネガ型、ポジ型を問わず各種レジストを使用することができる。

その主なもの(商品名)を挙げるとポジ型レジストとしては

AZシリーズ：111, 118A, 120, 340, 1350B, 1350J, 1370, 1375, 1450, 1450J, 1470。

特開昭61-105506(3)

1475, 2400, 2415, 2430  
(以上シブレー製)

Waycoat HPH-204, 205, 206, 207, 1182  
Waycoat HPR (以上ハント製)

Kodak Micro Positive Resist. (コダック製)

Isoline Positive Resist  
(マイクロイメージングテクノロジー製)

PC 129, 129 SF (ポリクローム製)

OPPR 77, 79, 800

QEBR 1000, 1010, 1030

ODUR 1000, 1001, 1010, 1013, 1014  
(以上東京応化製)

EBR 1, 9 (東レ製)

FMR E100, E101 (富士薬品工業製)

JSR Positive Photoresist PFR3003  
(日本合成ゴム製)

Selectilux P (メルク製)

FBW210, FBW110およびFBW120  
(以上ダイキン工業製) が挙げられる。

また、ネガ型レジストとしては、

QNR-81, 83, 85, 87 ODUR-100, 120, 110VR  
QEBR100 OSR, TPS (以上東京応化製)

Waycoat - HNR, HNR988, NegativeHR, IC,

Type31C, SC, VHR (以上ハント製)

Microresist 732, 747, 752 (以上Kodak製)

フォトレック RW-101, RF-G  
(以上積水ファインケミカル製)

JSR CIR シリーズ (日本合成ゴム製)

Selectilux N (メルク製)

などが挙げられる。

これらレジストは基板から除去する際エステル類、芳香族類、ハロゲン化炭化水素類、アルコール類、エーテル類等に浸漬させるが、浸漬時に超音波のエネルギーを加えることも有効である。

本発明に用いる色素としては、無機および有機着色剤の単体又はこれらの混合物等種々のものが適宜選択されて用いられる。

例えば

- (1) アゾ系着色剤
  - (a) アセトアセチルアニリド系
  - (b) ビラゾリンアゾ系
  - (c) ナフトール系のモノアゾ系
- (2) アンストラキノ系着色剤

- (3) インジゴイド系着色剤
  - (4) キナクリドン系着色剤
  - (5) イソインドリノン系着色剤
  - (6) インドスロン系着色剤
  - (7) ジオキサジン系着色剤
  - (8) インドスレン系着色剤
  - (9) トリフェニルメタン系着色剤
  - (10) ニトロソ系着色剤
  - (11) フタロシアニン系顔料
  - (12) 分散性染料
  - (13) 塩基性染料
  - (14) 油溶性染料
  - (15) 酸性染料
  - (16) 遷移染料
- が挙げられる。

上記色素材料のうち、顔料を主成分として使用すれば、耐光性のすぐれたカラーフィルターを作成することができる。

色素を分散させる透明樹脂としては、各種透明樹脂を用いることができ、たとえば、アクリル系樹

脂、不飽和ポリウレタン、ポリエステル、塩化ビニリデン、塩化ビニル、酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリスチレン、ポリカーボネート、アミノアルキッド、ポリエーテル、エポキシなどのポリマーまたはこれらのコポリマー例えば酢酸ビニル-メタクリル系、スチレン-ブタジエン系などのものを挙げることができる。その他に天然ポリマー物質、例えばゼラチン、カゼイン、グリュ-などのタンパク質、ニトロセルロース、アセチルセルロースなどのセルロース誘導体も好ましい透明樹脂として用いることができる。

上述の色素を透明樹脂に分散する方法としては、慣用の分散方法、例えば樹脂と色素とをボールミルなどの混合機によって混和分散させる方法を採用すればよい。

以下本発明を実施例に基づき、より具体的に説明する。

(実施例)

実施例 1

本発明の方法により、赤、青、緑からなる3色

特開昭61-105506(4)

カラーフィルターを作成した。色素材料を分散させた透明樹脂を調製する材料として透明樹脂は耐熱可塑性ウレタン樹脂(CRISVON 3454:大日本インキ製)を用いた。また色素は赤色色素としてベリレンテトラカルボン酸誘導体系着色剤ノババームレッドBL(ヘキスト社製)、緑色色素としてフタロシアニン系顔料の鉛フタロシアニンおよび青色色素としてフタロシアニン系顔料のメタルフリーフタロシアニンをそれぞれ使用した。

上記透明樹脂10ccと前記赤色色素1mgをステンレス製のボールミルにて充分(約2時間)混和して赤色樹脂を調製した。同様にして緑色樹脂および青色樹脂を調製した。

第1〜第4図に示した工程に従い、まずガラス基板1上にポジ型レジスト(商品名:セレクトイラックスP、メルク製)をスピンナーを用いて1.2 $\mu$ mの層厚に塗布し、110℃30分のプレベークを行なった後、所定のパターンマスクを用いてこれを露光し、Selectiplast P4(商品名:メルク製)によって現像して所定の形状を有する第1図

に示すようなレジストマスク2を作成した。

このようにしてレジストマスクの作成されたガラス基板上に前記赤色樹脂をスピンナーを使って、その厚みが0.8 $\mu$ mの様な被膜となる様に塗布した。その後120℃30分間のベークを行ない、被膜3を充分硬化させた。

次にこのレジストマスク2と赤色樹脂が形成されている基板1をアセトンに3分間浸漬攪拌しレジストマスク2と共に該マスク上に形成した赤色樹脂3を基板から除去し、第3図のような赤色色素パターン4を形成した。

次いで同様の工程を青色色素パターン5及び緑色色素パターン6と繰り返す事により第4図に示す様な赤、青、緑からなる3色のカラーフィルターを作成した。

こうして作成した本発明によるカラーフィルターは、従来のものと比較して高精度性が要求される分野での使用に充分満足できるものであった。また、色素に顔料を用いているために耐光性にすぐれフェードメータテストにおいて500時間

照射後もピーク透過率5%以内、ピーク波長シフト5nm以内と極くわずかな変化しか認められなかった。

#### 実施例2

実施例1で作成したカラーフィルターを固体撮像素子(たとえばCharge Coupled Device(CCD), Base Store Type Image Sensor(BASIS)など)が形成されたウェハー上に貼り合わせた。

こうして作成されたカラー固体撮像素子は良好な色再現性を有していた。

#### 実施例3

カラーフィルターの作成工程は実施例1と同じで、基板として固体撮像素子(たとえばCharge Coupled Device(CCD), Base Store Type Image Sensor(BASIS)など)の形成されたウェハーを用い、その表面上に直接カラーフィルターを作成し、カラー固体撮像素子を得た。

こうして作成されたカラー固体撮像素子は良好な色再現性を有していた。

#### 実施例4

第5図は本発明によるカラーフォトセンサ作製法の好適な実施例を説明するための断面概略図であり、第6図は本発明作製法により得られたカラー用フォトセンサアレイの部分平面概略図である。

先ず、ガラス基板(コーニング社製#7058)7の上にグロー放電法によってa-Si層からなる光導電層(イントリシック層)8を設けた。即ち、H<sub>2</sub>で10容量%に希釈されたSiH<sub>4</sub>をガス圧0.50 Torr, RF(Radio Frequency)パワー10W、基板温度250℃で2時間増積させることによって0.7 $\mu$ m厚の光導電層8を得た。同様にグロー放電法によりn+層9を設けた。即ち、H<sub>2</sub>で10容量%に希釈されたSiH<sub>4</sub>およびH<sub>2</sub>で100ppmに希釈されたPH<sub>3</sub>とを混合比1:10で混合したガスを原料として用い、その他は光導電層8の堆積条件と同様にして光導電層8に連続して0.1 $\mu$ m厚のn+層9を設けた。次に、電子ビーム蒸着法でAgを0.3 $\mu$ mに堆積させて導電層10を形成した。続いて、光電変換部となる部分の導電層10を除去した。即ち、

特開昭61-105506(6)

ポジ型のマイクロポジット1300-27(商品名: Shipley社製)フォトリジストを用いて所望の形状にフォトリジストパターンを形成した後、リン酸(85容量%水溶液)、硝酸(80容量%水溶液)、水酢酸及び水を18:1:2:1の容積比で混合したエッチング液を用いて露出部の導電層10を除去し、共通電極11及び個別電極12を形成した。次に、光電変換部となる部分のn+層9を除去した。即ち、上記マイクロポジット1300-27フォトリジストを剥離した後、平行平板型プラズマエッチング装置(日電アネルバ社製DEN-451)を用いてプラズマエッチング法(別名リアクティブイオンエッチング法)でRFパワー120W、ガス圧0.1TorrでCF<sub>4</sub>ガスによるドライエッチングを5分間行ない、露出部のn+層9及び光導電層8の表面層の一部を除去した。尚、本実施例では、エッチング装置のカソード材料のインプラントーションを防止するために、カソード上にポリシリコンのスパッタ用ターゲット(8インチφ、純度99.999%)を置き、その上に試料をのせ、カソー

ド材料のSUSが露出する部分はドーナツ状に切抜いたテフロンシートでカバーし、SUS面が殆どプラズマにさらされない状態でエッチングを行なった。その後、窒素を3 $\mu$ /min流したオープン内で200℃、60分の熱処理を行なった。

こうして作成されたフォトセンサアレイの表面に、色素層を形成するに先立って以下の工程で保護層を形成した。

フォトセンサアレイ上にグロー放電法によってシリコンナイトライド層13を形成した。即ち、H<sub>2</sub>で10容量%に希釈されたSiH<sub>4</sub>および100% NH<sub>3</sub>を1:4の流量比で混合したガスを用い、その他はa-Si層を形成する条件と同様にして0.5 $\mu$ 厚のシリコンナイトライド(a-SiNH)層13を形成した。

次に、透明樹脂として溶剤可溶型アクリル樹脂(商品名:グイアナルSE5377;三菱化成製)を用いた。また色素は赤色色素としてアンストラキノン系着色剤パリオゲンレッドL3870HD(パスファ社製)、緑色色素として鉛フタロシアニンおよび青色色素としてメタルフリーフタロシアニンをそ

れぞれ使用した。

上記感光性樹脂18ccと前記赤色色素1mgをステンレス製のボールミルにて充分(約2時間)撹和して赤色樹脂を調製した。同様にして緑色樹脂と青色樹脂を調製した。

次いでこの保護層13上にスピナー塗布法により、ポジ型レジスト(商品名:Selectilux P、メルク製)を、1.2 $\mu$ mの膜厚に塗布した。110℃30分のプレベークを行ないSelectilux P4(商品名:メルク製)に1分曝露し、レジストマスクを形成した。次にレジストマスクの形成されたフォトセンサアレイ上に赤色樹脂をスピナーを使って、その厚みが0.8 $\mu$ mの様な被膜となる様に塗布した。その後120℃30分間のベークを行ない、被膜を充分硬化させた。

次にこのレジストマスクと赤色樹脂が形成されているフォトセンサアレイをアセトンに3分間浸漬脱脂しレジストマスクと共に該マスク上に形成した赤色樹脂をフォトセンサアレイ上から除去し赤色色素パターン14を形成した。

次いで同様の工程を青色色素パターン15及び緑色色素パターン16と繰り返す事により、赤、青、緑からなる3色のカラーフィルターを形成した。

また他の方法として第7、8図に示すように保護層13を必要とせずフォトセンサアレイ上に直接カラーフィルターを形成する事も可能である。

#### 実施例5

実施例1で作成したカラーフィルターを実施例4で作成したフォトセンサアレイ上に貼り合わせる事によりカラーフォトセンサアレイを形成した。

実施例4、5で作成されたカラーフォトセンサアレイは何れも良好な色再現性を有していた。

#### 実施例6

第9図は本発明の方法により薄膜トランジスタアレイ上にカラーフィルターを作製する好適な実施例を説明するための断面概略図である。

先ず、ガラス基板(コーニング社製#7058)7の上に1000Å厚のITO面素電極17をフォトリソ工程により所望のパターンに形成した。

特開昭61-105506(6)

次に、 $Al$ を1000Å厚に真空蒸着しフォトリソ工程により所望のパターンのゲート電極18を形成した。

次に感光性ポリイミド25を1000Å厚に塗布し、露光・現像処理によりドレイン電極19とのコンタクトをするためのスルーホールを形成した。

次に $H_2$ で希釈された $SiH_4$ を真空中でグロー放電法によって堆積させることにより、 $a-Si$ 層からなる2000Å厚の光導電層20（イントリンシック層＝ $i$ 層）を形成した後、その上に同様な工程により1000Å厚の $n+$ 層21を形成した。その後ドライエッチング法により所望の形状にエッチングした。

次に $Al$ を1000Å厚に真空蒸着しフォトリソ工程により所望のパターンのソース電極22及びドレイン電極19を形成した。

この薄膜トランジスタの形成された画素電極上に、赤色色素としてベリレンテトラカルボン酸誘導体系ベリレンドマルーンR 8434（バイエル製）を用いたほかは実施例1と同様の方法により色素

パターン23を形成した。

次に実施例1と全く同様に青色色素パターン、緑色色素パターンを形成し、赤、青、緑よりなる3色のカラーフィルターを形成した。

次に配向機能を付与した絶縁膜（ポリイミド樹脂）を全面に1200Å厚に塗布し250℃1時間の加熱硬化を行なった。

次に別のガラス基板（コーニング社製 #7058）の上に一面に1000Å ITO 電極を形成した後、配向機能を付与した絶縁膜（ポリイミド樹脂）を全面に1200Å厚に塗布、硬化した基板と第9図のカラーフィルターを形成した薄膜トランジスタアレイの間に液晶を注入し、カラー用液晶表示素子を作製した。

尚、色素パターンは薄膜トランジスタの形成された基板だけでなく反対側の一面にITO 電極形成した基板上に画素電極に対応して形成することも可能である。

このようにして形成されたカラー用液晶表示素子は色忠実度にすぐれたカラーディスプレイで

あった。

#### 〔発明の効果〕

本発明の方法による効果としては、第1にレジストマスク上の色素を分散させた透明樹脂を選択的に除去することにより色素パターンを形成するために高精度のパターン加工ができること、第2に従来の染色法によって形成されたカラーフィルターに比較して色のにじみやボケ、さらには露色などの好ましくない現象を惹き起こさないこと、第3に染色法で用いる様な染色槽を使用する工程が不要であるので、公害防止上有効なものであること、第4に製造法が簡便なものであるため、製品の歩留りを向上させることができ、コストの低減をはかることができること、さらに原料を主成分とする色素を用いることにより耐光性にすぐれた製品を得ることができる等の諸点を挙げることができる。

#### 4.図面の簡単な説明

第1～第4図は本発明の方法を説明するためのカラーフィルターの作成工程を示す図、第5図は

本発明の方法によるカラーフォトセンサアレイの作成工程を示す断面図、第6図はカラーフォトセンサアレイの平面図、第7図はカラーフォトセンサアレイの別の態様を示す平面図、第8図は同断面図、第9図は本発明の方法による薄膜トランジスタアレイの作成工程を示す断面図である。

- |                 |           |
|-----------------|-----------|
| 1…基板            |           |
| 2…レジストマスク       |           |
| 3…色素を分散させた樹脂    |           |
| 4、5、6…色素パターン    |           |
| 7…ガラス基板         | 8…光導電層    |
| 9… $n+$ 層       | 10…導電層    |
| 11…共通電極         | 12…個別電極   |
| 13…シリコンナイトライド層  |           |
| 14、15、16…色素パターン |           |
| 17…画素電極         | 18…ゲート電極  |
| 19…ドレイン電極       | 20… $i$ 層 |
| 21… $n+$ 層      | 22…ソース電極  |

23...色源パターン

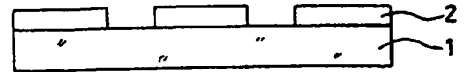
24,25...絶縁膜

特許出願人 キヤノン株式会社

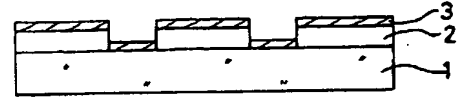
代理人 若 林



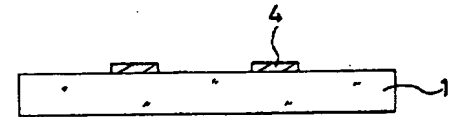
第 1 図



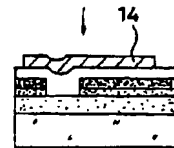
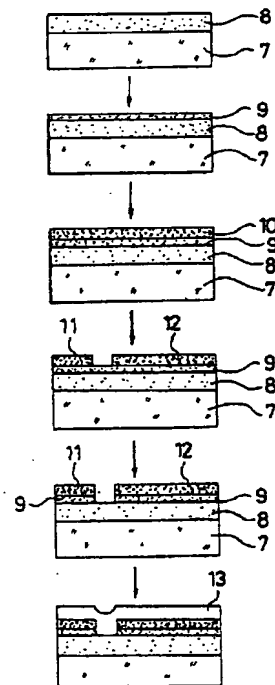
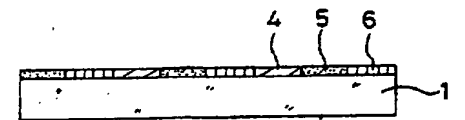
第 2 図



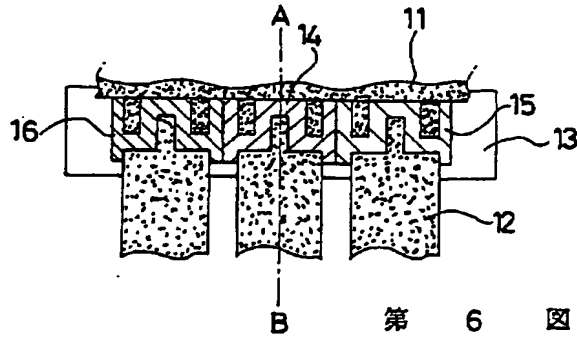
第 3 図



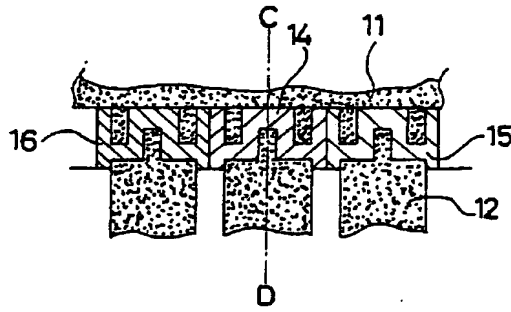
第 4 図



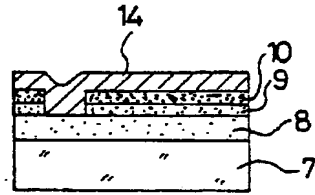
第 5 図



第 6 図



第 7 図



第 8 図

第 9 図

